

(書誌+要約+請求の範囲)

---

(19)【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平11-139815

(43)【公開日】平成11年(1999)5月25日

(54)【発明の名称】カーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法

(51)【国際特許分類第6版】

C01B 31/02 101

B01J 23/86

23/89

D01F 9/127

H01B 1/04

【F I】

C01B 31/02 101Z

B01J 23/86 M

23/89 M

D01F 9/127

H01B 1/04

【審査請求】未請求

【請求項の数】6

【出願形態】O L

【全頁数】11

(21)【出願番号】特願平9-305512

(22)【出願日】平成9年(1997)11月7日

(71)【出願人】

【識別番号】000001007

【氏名又は名称】キヤノン株式会社

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)【発明者】

【氏名】田 透

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】岩崎 達哉

【住所又は居所】東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上に電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイス、カーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供する。

【解決手段】 Fe, Co または Ni を含有する触媒超微粒子が Cu, Ag, Au または Cr が主成分である材料に分散されている表面を有する基体を、エチレン、アセチレンまたは一酸化炭素ガスを原料ガスとして含む雰囲気中で 400 ~ 800 °C で加熱して原料ガスを熱分解することにより基体の表面からカーボンナノチューブを成長させてデバイスを得る。

---

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブを用いたデバイスであつて、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続してあり、かつその接合部分に Fe, Co, Ni のうち 1 種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子が Cu, Ag, Au, Cr のうち 1 種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されていることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 2】 前記基体が Si であり、前記触媒超微粒子が Fe, Co のうち 1 種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれが Cu を主成分とする材料に分散されている、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 3】 前記カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調されている、請求項 1 または 2 に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項 4】 基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe, Co, Ni のうち 1 種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子が Cu, Ag, Au, Cr のうち 1 種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で 400 °C ~ 800 °C の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせることを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 5】 前記基体が Si であり、前記触媒超微粒子が Fe, Co のうち 1 種類以上からなる金属を含有するものであり、かつそれが Cu を主成分とする材料に分散されている、請求項 4 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項 6】 前記カーボンナノチューブに流れる電流を外部磁場で変調する、請求項 4 または 5 に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造法。

## 詳細な説明

---

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、量子効果デバイス、電子デバイス、マイクロマシーンデバイス、バイオデバイスなどの機能性デバイスとして有効なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関し、特にカーボンナノチューブに流れる電流を磁場で制御する電子デバイスに最適なカーボンナノチューブデバイスおよびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】纖維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。その中で現在ではPAN系やピッチ系の原料から作製される製法が主流を占めている。この製法の概略は、PAN纖維や等方性ピッチ、メソフェーズピッチから紡糸した原料を不融化、耐炎化し800～1400℃で炭素化、そして1500～3000℃で高速処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率など機械的特性に優れかつ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材などに複合材料としても利用されている。

【0003】これとは別に近年発見されたカーボンナノチューブは直径1 $\mu\text{m}$ 以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとして炭素6角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブはカーボンでできた6角網目の繋り方やチューブの太さにより金属的になったり半導体的になったりすることが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。カーボンナノチューブの合成にはアーク放電法を利用するが一般的になっているが、レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用などが近年研究されてきている。

#### 【0004】まず一般的なカーボンファイバーの従来技術について以下に簡単にまとめる。

【0005】カーボンファイバーには多種類存在し、その用途などにより合成方法を選択しなければならない。合成されるファイバーの構造は合成方法やその条件により大きく変化することが知られている。これらの詳細は稻垣道夫著「ニューカーボン材料」(技術堂出版)に記述されている。以下に主だった3種類の合成方法について簡単に説明する。

【0006】1) PAN系カーボンファイバー原料にポリアクリロニトリルを用いて前駆体の紡糸、その不融化処理、高温処理の3つの主なプロセスを経て合成される。不融化処理、高温処理では環化と酸素による脱水素化、さらに炭素6角網目形成を伴う脱炭化水素化が行われる。またプロセスの途中でファイバーに延伸操作を加えることにより炭素6角網目がファイバーの軸方向に配列するようになり、特性が著しく向上することが知られている。こうして得られるPAN系カーボンファイバーには汎用(General Purpose, GP)グレード、および高強度(High Tensile Strength, HT)タイプがある。

【0007】2) ピッチ系カーボンファイバーピッチ系カーボンファイバは等方性ピッチからつくられる等方性ピッチ系炭素纖維と光学的に異方性を示すメソフェーズ系ピッチ系炭素纖維の主に2種類に分けられる。製造プロセスは上記PAN系カーボンファイバーに類似しており紡糸、不融化処理、高温処理による炭素化からなっている。

【0008】メソフェース系ピッチ系炭素繊維はPAN系カーボンファイバーの場合のような延伸操作を加えなくても軸方向の良好な配列が得られ、繊維断面の組織も放射状(ラジアル)、ランダム、同軸円筒状(オニオン)などがピッチの粘度で制御できる。メソフェース系ピッチ系炭素繊維は高弾性率(Hiogh Modulus, HM)タイプであり将来の複合材料として注目されている。等方性ピッチ系炭素繊維はGPグレードに属しており断熱材などに利用してきた。

【0009】3) 気相成長系カーボンファイバー代表的な1例を示すと、水素をキャリアガスにしてベンゼン蒸気を1050°C前後に保持した電気炉内に送り込み、鉄微粒子を触媒として基板上に成長させる方法がある。成長過程には核形成、極めて細いファイバーの軸方向の成長、ファイバーの径方向に太さを増す径方向成長期の3種類が考えられている。触媒には10nm程度の鉄の超微粒子が必要であり、ファイバーが得られた後ではファイバーの先端にFe<sub>3</sub>Cとして存在する。水素ガスには鉄の還元やベンゼンの熱分解の抑制の作用もあると考えられている。得られたファイバーは中心から中空チューブ、平坦で薄い網目層、軸にほぼ平行に配列し1mm程度の網目を持つ厚い外周部からなっている。中心付近の平坦で薄い網目層を持つ中空チューブは鉄触媒が核になってできたもので、厚い外周部はベンゼンの熱分解により得られたものと考えられる。このようなチューブは鉄を触媒として一酸化炭素を気相熱分解した場合にも見られる。G.G.Tibbetssはメタンガスを用いても同様なファイバーが得られることをJ.Cryst.Growth, 73(1985)431で説明している。

【0010】気相成長法では基板に触媒を付けておくシーディング法(Seeding Catalyst Method)と、触媒を気相中に浮遊させる流動触媒法(Floating Catalyst Method)がある。流動触媒法ではファイバーの径が細く折れ曲がった形状になりやすい。またIshiokaらはキャリアガスに水素と二酸化炭素一酸化炭素の混合ガスを用いることによりファイバーの収率が向上すること、また触媒としてフェロセンと金属アセチルアセトネイトの混合物を用いることによりさらにファイバーの収率が向上することをCarbon, 30(1992)859およびCarbon, 30(1992)865において説明している。

【0011】シーディング法で得られたファイバーは熱処理を加えることにより黒鉛的積層構造が発達する。すなわち2000°C付近で網目構造が発達し、2500°C付近から網目の積層構造が発達していく。流動触媒法で作成したファイバーではあまり黒鉛的積層構造は発達しない。これらのファイバーを2800°C以上で熱処理するとファイバー外壁が多面体になるポリゴニゼイションが発生する。

【0012】これらの製法を全体的にみると、PAN系、ピッチ系では空气中150~400°Cの雰囲気で耐炎化、不融化が必要であり、その後気相成長法も含め炭素化、黒鉛化の熱処理が必要である。すなわち1300°C付近の熱処理で炭素化された炭素質の材料と、2800°C付近で黒鉛化された黒鉛質の材料がある。この加熱処理に伴って密度は増加し抵抗率は減少する傾向にある。材料別にみると概ね等方性ピッチ系、PAN系、メソフェーズピッチ系、気相成長系の順に密度、引張強度、引張弾性率は増大し、抵抗率は低下する。等方性カーボンファイバーでは平均面間隔が0.344nm程度で高温熱処理を施しても乱層構造が残っている。しかし気相成長系カーボンファイバーでは2400°C以上で高温熱処理を施すと平均面間隔が0.336nm程度になり理想的な積層構造が得られる。これは磁気抵抗値の測定からも評価できる。

【0013】以上記載した製法で得られるカーボンファイバーの径は数μm以上であるが、これらの中でも比較した場合、気相成長法が最も軸に平行な積層網目構造が得られ易く、径も細いものが得られるカーボン

ナノチューブに近い材料であるといえる。

【0014】次に近年開発されたカーボンナノチューブについて従来技術を説明する。

【0015】直径がカーボンファイバーよりも細い、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の材料は通称カーボンナノチューブと呼びカーボンファイバーとは区別しているが、明確な境界はない。本明細書中では直径数 $\mu\text{m}$ 以上の太さで細長い形状の材料をカーボンファイバー、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の太さで細長い形状を有している材料をカーボンナノチューブと呼ぶことにする。また狭義には、カーボンの6角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファス的なカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている。

【0016】狭義のカーボンナノチューブをさらに分類すると6角網目のチューブが1枚の構造のものをシングルウォールナノチューブ(SWNTと略称する)、一方多層の6角網目のチューブから構成されているものなどをマルチウォールナノチューブ(MWNTと略称する)と一般的に呼んでいる。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定されるが、同一の構造のカーボンナノチューブのみを生成することはできない。

【0017】これらのカーボンナノチューブの構造を簡単にまとめると図1に示すようになる。図1a～d中、図の左はカーボンナノチューブやカーボンファイバーを横から見た簡略図であり、右側はその断面図である。カーボンファイバーでは径が大きく、軸に平行で円筒状の網目構造が発達していない図1a)のような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では図1b)のようにチューブの中心付近に軸に平行でかつチューブ状の網目構造があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着している場合が多い。アーク放電法などでは図1c)のように中心に軸に平行でかつチューブ状の網目構造が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ないMWNTになる。またアーク放電法やレーザー蒸発法では図1d)のように多重になっていないチューブ状網目構造が発達し、いわゆるSWNTが得られ易い。

【0018】上記のカーボンナノチューブの製法には現在主に3種類用いられている。それはカーボンファイバーでの気相成長法と類似の方法、およびアーク放電法、レーザー蒸発法である。またこの3種類以外にもプラズマ合成法や固相反応法が知られている。ここでは代表的な3種類について以下に簡単に説明する。

【0019】1) 触媒を用いた熱分解法この方法はカーボンファイバーの気相成長法とほぼ同じである。このような製法をC.E.SNYDERらがInternational Patent ApplicationのPublication Number=WO89/07163に記載している。反応容器の中にエチレンやプロパンを水素とともに導入し、同時に金属超微粒子を導入する。原料ガスはこれ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素など酸素を含む原料でもかまわないとしている。また原料ガスと水素の比は1:20～20:1が良好であり、触媒はFeやFeとMo、Cr、Ce、Mnの混合物が推奨されており、それをfumedアルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応温度は550～850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当り水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分～1時間程度でカーボンナノチューブが成長する。

【0020】こうして得られるカーボンナノチューブの形状は直径が3.5～75nm程度であり、長さは直径の5～1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱

分解カーボンの付着は少ない。

【0021】また生成効率はよくないもののMoを触媒核にし、一酸化炭素ガスを原料ガスにして1200°Cで反応させるとSWNTが生成されることがH. DaiらによってChemical Physics Letters 260 (1996) p.471-474に報告されている。

【0022】2) アーク放電法アーカ放電法はIijimaらにより最初に見出され、詳細はNature Vol. 354 (1991) p.56-58に記載されている。アーカ放電法とは、アルゴン約100 Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーカ放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20 nmの炭素微粒子とともに成長する。このカーボンナノチューブは直径4~30 nmで長さ約1 μm、2~50のチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34 nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0023】またT.W. Ebbesenらはアーカ放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件をNature Vol. 358 (1992) p.220-222に記載している。陰極に直径9 mm、陽極に直径6 mmの炭素棒を用い、チャーバー中で1 mm離して対向するよう設置し、ヘリウム約500 Torrの雰囲気中で約18 V、100 Aのアーカ放電を発生させる。500 Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500 Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500 Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気をアルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0024】3) レーザー蒸発法レーザー蒸発法はT. GuoらによりChemical Physics Letters 243 (1995) p.49-54に報告されて、さらにA. ThessらがScience Vol. 273 (1996) p.483-487にレーザー蒸発法によるロープ状SWNTの生成を報告した。この方法は概略は以下のとおりである。まず、石英管中にCやNを分散させたカーボンロッドを設置し、石英管中にArを約500 Torr満たした後全体を1200°C程度加熱する。そして石英管の上流側の端からNdYAGレーザーを集光してカーボンロッドを加熱蒸発させる。そうすると石英管の下流側にカーボンナノチューブが堆積する。この方法はSWNTを選択的に作成する方法としては有望であり、またSWNTが集まってロープ状になり易いなどの特徴がある。

【0025】次にカーボンナノチューブの応用について従来技術を説明する。

【0026】現時カーボンナノチューブの応用製品は出ていないが、応用化へ向けた研究活動は活発である。その中で代表的な例を以下に簡単に説明する。

【0027】1) 電子源カーボンナノチューブは先端が先鋒で、かつ電気伝導性があるため電子源としての研究例が多い。W.A. de HeerらはScience Vol. 270 (1995) p.1179でアーカ放電法で得られたカーボンナノチューブを精製しフィルターを通して基板上に立て電子源とした。この報告では電子源はカーボンナノチューブの集団となっているが、1 cm<sup>2</sup>の面積から700 V印加により100 mA以上の放出電流が安定して得られたとしている。またA.G. RinzlerらはScience Vol. 269 (1995) p.1550にてアーカ放電法で得られたカーボンナノチューブの1本を電極に取り付け特性を評価したところ、約75 Vの電圧印加により先端の閉じたカーボンナノチューブからは約1 nA、先端の開いたカーボンナノチューブからは約0.5 μAの放出電流が得られたとしている。

【0028】2) STM, AFM. Dai らは Nature 384, (1996) p.147においてカーボンナノチューブの STM, AFM応用について報告している。カーボンナノチューブはアーク放電法で作製されたもので、先端部分は直径約 5 nm の SWNT になっている。tip が細く、しなやかであるため、試料の隙間部分の底でも観察でき、先端の tip crash のない理想的な tip が得られるといわれている。

【0029】3) 水素貯蔵材料 A.C. Dillon らは SWNT を用いることにより、ピッチ系の原料から生成したカーボンと比較して数倍の水素分子が貯蔵できることを Nature Vol. 386 (1997)p.377-379 に報告している。また応用への検討が始まったばかりではあるが、従来的には水素自動車などの水素貯蔵材料として期待されている。

【0030】

【発明が解決しようとする課題】従来技術のカーボンナノチューブの構成や製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もかなりランダムなものであり、また成長直後ではカーボンナノチューブに電極は接合されていない。すなわち、カーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。例えば電子源として利用しようとする場合には A.G.Rinzler らは SCIENCE Vol. 269 (1995) p.1550-1553 に示されているようにカーボンファイバーの 1 本を取り出し、片方を電極に接着する必要がある。また WaltA. de Heer らは SCIENCE Vol. 270 (1995) p.1179-1180 および SCIENCE Vol. 268 (1995) p.845-847 に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブは精製して後セラミックフィルターを用いて基板上にチューブを立たせる工程が必要である。この場合には積極的に電極とカーボンナノチューブを接合してはいない。

【0031】シーディングの触媒を用いた熱分解法でも基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることができるが、基板温度も高く、また成長するカーボンナノチューブの方向は制御できず、太さも制御しづらくチューブの周壁にはアモルファス状のカーボンが成長し易かった。また基体とカーボンナノチューブの接合も弱いものであった。

【0032】さらにアーク放電では大電流が必要であり、かつカーボンナノチューブの成長部分の温度が極めて高く、石英や金属の基板などのような基体上に直接カーボンナノチューブを成長させることは不可能であった。

【0033】同様にレーザー蒸発法においても、カーボンナノチューブは高温フレーム中で成長し、ガス下流の低温部分にただ降り積もるだけなので、特定の基体上に成長させることはできなかった。

【0034】また磁場によりカーボンナノチューブに流す電流量を制御する技術はなかった。

【0035】以上の従来技術から理解されるように特定の基体上に特定の方向にナノチューブを形成するのは非常に困難であり、さらにカーボンナノチューブの片端、もしくは両端を電極に接合した状態での成長は不可能であった。

【0036】本発明の目的はこれらの問題点を解決することにある。

【0037】すなわち本発明の目的はカーボンナノチューブの片方、もしくは両端を基体上の電極に接合しカーボンナノチューブに電流を効率よく流すデバイスを提供することである。

【0038】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できるデバイスを提供することである。

【0039】また本発明の別の目的は基体上のカーボンナノチューブに流れる電流量を磁場で制御できる

デバイスの製造法を提供することである。

【0040】また本発明の別の目的は基体上に特定の方向性を有したカーボンナノチューブを成長させる製造法を提供することである。

【0041】

【課題を解決するための手段】上記の課題は本発明の以下のデバイスおよびその製法により解決できる。すなわち、本発明のデバイスはカーボンナノチューブを用いたデバイスであって、少なくとも該カーボンナノチューブの片方が基体に接続しており、かつその接合部分にFe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子があり、該触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスである。

【0042】また、本発明の製造法は、基体上に触媒を用いた熱分解法によりカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブデバイスの製造法において、Fe, Co, Niのうち1種類以上からなる金属を含有する触媒超微粒子がCu, Ag, Au, Crのうち1種類以上からなる金属が主成分である材料に分散されている基体の表面からカーボンナノチューブを成長させ、その際、該触媒超微粒子分散部分を有する基体を、エチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解反応を起こさせるカーボンナノチューブデバイスの製造方法である。

【0043】本発明のカーボンナノチューブデバイスは、カーボンナノチューブに流れる電流が外部磁場で変調できる。

【0044】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

【0045】本発明のデバイスにおいて、基体がSiであり、かつ触媒超微粒子がFe, Coの1種類以上からなる金属であり、該触媒超微粒子がCuを主成分とする材料に分散されているカーボンナノチューブデバイスが特に好ましい。Fe, Coを含有する金属を触媒超微粒子とし、その触媒微粒子が銅を主成分とする膜中に分散されていることがSi基板を利用する上でも、カーボンナノチューブの低温成長や電流磁場制御、銅中への分散の3点において好ましい。

【0046】またしたがって、カーボンナノチューブを用いたデバイスの製法においては、FeもしくはCoを含有する触媒超微粒子が銅を主成分とする材料に分散されているSi基体の表面からカーボンナノチューブを成長させるのが、好ましい発明の実施形態である。その際、該基体をエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスのいずれか、または混合されたガスを原料ガスとして含む雰囲気中で400℃～800℃の範囲で加熱して原料ガスの熱分解を起こせることができが、カーボンナノチューブの特性上、また触媒超微粒子の分散から考えても好ましい。もちろんこれらのガス以外にもシクロヘキサンやベンゼンのように最初液体であるものを蒸発させて原料ガスとして用いてもかまわないが、低温成長の観点からエチレン、アセチレン、一酸化炭素ガスが好ましい。また水素ガスを混合することが原料の脱水素作用には好ましい場合もある。

【0047】本発明における触媒超微粒子は径が数nm～数100nmの範囲のものが好ましい。

【0048】以下、本発明の作用の説明には微粒子分散型のGMR膜を利用するので、まずこの微粒子分散型のGMRについて説明する。

【0049】GMRとはGiant Managnetic Resistance（巨大磁気抵抗）の略であり、磁場の印加により特定の構成を有する膜の電気抵抗率が低下する現象である。一般的には金属の積層薄膜を用いるが、それにはFe/CrやCo/Cuなどの組み合わせが有効である。このようなGMR効果は金属積層膜のみならず超微粒子分散膜（グラニュラー合金膜）においてもみられる。このGMR効果はFeやCoの金属薄膜層や微粒子の磁気モーメントが外部磁場により平行になり、その結果伝導電子のスピンに依存した散乱が減少することが原因と考えられている。

【0050】上記超微粒子分散膜は同時スパッタリング法やICB法（クラスターイオンビーム法）などの方法により作製可能である。銅中に分散させたFeやCoの微粒子径は成膜中の基板加熱や成膜後のアニールによりある程度制御可能であり、微粒子径は数nm～数10nmになる。このようにして得られた超微粒子分散膜の表面にもFe, Coなどの超微粒子が存在し、カーボンナノチューブ成長の成長核として利用できる。

【0051】この触媒超微粒子成長核を有する基体に、カーボンナノチューブを成長させるには、基体を原料ガスの他、希釈ガスや成長促進ガスなどを加えたガス雰囲気中で加熱処理する方法が有効である。原料ガスとしては前述したようにカーボンを含むガスの多くが利用可能である。例えば炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサンなどのやその他の元素を含むベンゾニトリル、アセトン、エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素などが挙げられる。これらの中で好ましい原料は基体の種類や成長核などの組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素および酸素からなる原料の方が不純物が入りにくくてよい。またカーボンナノチューブの低温から考えるとエチレン、アセチレン、一酸化炭素が好ましい。また成長促進ガスとしては水素が挙げられるが、水素の有効性は原料ガスや反応温度、成長核の組成などに依存するので、特になくてもかまわない。また希釈ガスは成長が速すぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和したい場合に有効であり、アルゴンやヘリウムなどの不活性ガスや窒素などが挙げられる。

【0052】こうして得られるカーボンナノチューブデバイスの作製プロセスの例を図2, 4に示す。図2はプロセスを説明するための簡略断面図であるが、図2において20は基体、21はアニール前超微粒子分散膜、22はアニール後超微粒子分散膜、23は触媒超微粒子、24はCuなどを主元素とする超微粒子支持膜、25はカーボンナノチューブである。この図を元にカーボンナノチューブの製法の概念を説明すると以下のようになる。まず図2a)のように基体上にCu, Ag, Au, Crを主成分とする膜にFe, Co, Niを主成分とする金属超微粒子が均質に分散した薄膜を作製しておく。この成膜方法としては例えばCuとCoをターゲットとした2元同時スパッタリング法が挙げられる。成膜後還元雰囲気中400～800°Cでアニールすることにより分散の均質性が壊れ、Cuなどを主成分とする超微粒子支持膜24の中や表面にCoなどの触媒超微粒子23が析出した微粒子分散膜22が得られる。この分散状態は完全なものではなく、触媒微粒子中にCuが若干固溶したり、逆に微粒子支持膜であるCu膜中にFeやCoが若干固溶している。

【0053】次に図4に示すような反応装置内でカーボンナノチューブを成長させる。ここで、装置概略図である図4について説明する。図4中41は反応容器であり、42は基体、43は赤外線吸収板であり基体ホルダーの役割も担っている。44はエチレンなどの原料ガスを導入する管であり、基体付近での原

料ガス濃度が均一になるよう配置されていることが好ましい。45は水素などの反応促進ガスやヘリウムなどの希釈ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で疊ることの防止にも役立つ。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれている。もちろんここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。実際のカーボンナノチューブの成長では、例えば原料ガスにエチレンを44から10sccm導入し、45から水素を10sccm導入し、容器内の圧力を1000パスカルにして、赤外線ランプにより基体を700℃にして60分間反応させる。

【0054】このようにして得られたものを図2c)に示す。カーボンナノチューブの径は触媒超微粒子の径やその他の反応条件に依存して、数nm～サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm～数10μmになる。またチューブの片端、もしくは両端が既に基体と結合しているので電界電子放出やSTMなどの探針や量子デバイス、マイクロマシンの振動子や各種電極などに用いる応用の場合には特に都合がよい。またカーボンが化学的にも安定でかつ高強度なため基体表面の改質法としても利用可能である。

#### 【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、適宜本発明の範囲内で変更できるものである。

【0056】実施例1 本発明に係るカーボンナノチューブデバイスとその製法を、図3のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0057】図4中41は反応容器であり、42は基体、43はグラファイト製の赤外線吸収体であり基体ホルダーの役割も担っている。44は原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されている。45は水素ガスを導入する管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で疊ることの防止にも役立つように窓付近に配置されている。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプとロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージと基体の温度を測定する熱電対が組み込まれている。

【0058】まずカーボンナノチューブを成長させる前の基体の準備について説明する。

【0059】最初に基体上に電極を作製する。基体として清浄したサファイヤ基板、Siウェハー基板を用い、RFスパッタリング法によりCoを100nm成膜した。スパッタリング条件はRF電力400W、Ar = 5mTorr 雰囲気である。次に作製した電極上的一部分に超微粒子分散膜を作製するためにそれ以外の部分をメタルマスクで覆い、CuとCo、CrとFe、AgとNi、AuとCoとNiを電極成膜と同様な条件で同時スパッタリング、もしくは同時抵抗加熱法により約200nm成膜した。このときA(Cu, Cr, Ag, Au) : B(Fe, Co, Ni)の比は5:1程度とした。この基体を図4に示した反応装置に設置して水素4%、ヘリウム96%の雰囲気中で700℃で20分間アニールすると、基体の表面には粒径数～数10nmのFe, Co, Niの触媒超微粒子33がCu, Cr, Ag, Auの超微粒子支持膜34中や表面にかなり高密度に分散された超微粒子分散膜32の状態になった。

【0060】次にこの触媒超微粒子を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガ

スを10sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を400~800°Cにした。温度が安定した後、44からメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼンの原料ガスを約10sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0061】取り出した基体の表面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、いずれの基体も図3d) に示すように超微粒子分散膜上にのみカーボンナノチューブが成長していた。カーボンナノチューブは原料ガスや触媒超微粒子に依存して直径数nm~数10nmであり、基板にチューブの片側、もしくは両端を接合させた状態で、基板からある程度垂直方向に成長していた。ただしメタンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの成長は少なかった。またベンゼンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの径にはバラツキがあり、太いものは数100nmになっていた。カーボンナノチューブの成長最適温度は一酸化炭素、アセチレン、エチレン、ベンゼン、メタンの順に高くなつた。またSiウェハー基板では触媒超微粒子をCuに分散させた場合が最もカーボンナノチューブの成長が進んでいた。

【0062】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基体の電極膜に電極を付けた後真空チャンバー内に設置し、基板と平行でかつ基板と0.1mm離した位置に対向電極を設置した。そしてチャンバー内を10<sup>-8</sup>Torrに排気した後対向電極に正の電圧を印加してゆき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。その結果電流量はカーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して1桁ほど大きかった。これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されていることが効果となつてゐると思われる。またこのデバイスの膜に平行に磁場を1000(Oe)印加したところ、電子放出量が10%向上した。これはカーボンナノチューブに接合されているFe, Co, Niなどの超微粒子のスピントリニティが磁場により整列したことが原因と考えられる。電極上にカーボンナノチューブを分散させただけの膜では、磁場による電流変化は観測されなかつた。このことから本発明のデバイスは磁場によりアクティブに応答することが確認された。

【0063】実施例2次に横型のカーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図5の簡略図と図4の装置概略図を用いて説明する。図5において、a) は上からみた平面略図、b) は横断面略図である。

【0064】実施例1と同様にRF同時スパッタリング法によりまずCo/Cu分散膜をメタルマスクを用いて基板上に膜厚200nm成膜した。このときのスパッタリング条件はRF電力400W、Ar = 5mTorr、雰囲気であり、Co:Cuの成分比は1:4程度であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して10<sup>-7</sup>Torrの真空中で450°Cで20分間アニールすると、分散膜中のCoが析出して粒径数~数10nmのCo超微粒子がかなり高密度に分散された状態が得られ、触媒超微粒子分散膜53になった。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を600°Cにした。温度が安定した後、窒素でアセチレンを10%まで希釈した混合原料ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パスカルにして20分間保持した。ここでアセチレンの流れが基体AからBに流れれるよう設置した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基

板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。そしてメタルマスクでカバーした後スパッタリング法によりC<sub>o</sub>電極51, 52を膜厚100nmだけ成膜した。この際カーボンナノチューブ54の先端の大部分は電極52によりカバーされ、電気的に接続された。

【0065】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図5a, b)に示すように超微粒子分散膜53からカーボンナノチューブ54がソースガスの流れに沿ってAからBの方向に成長しており、電極51, 52間はカーボンナノチューブで接合できていた。カーボンナノチューブ54の直径は数nm～数10nmであった。

【0066】得られたカーボンナノチューブデバイスの特性評価するため、基板の電極51, 52に配線した後電圧と磁場を印加してゆき、電流-電圧特性を測定した。このとき磁場は図5中A-Bに垂直方向に印加した。その結果同じ電圧の場合には1テスラでは最初の無磁場に比較して約10%多い電流量が観測され、そのまま磁場をゼロにに戻しても最初の無磁場電流量より約3%多かった。このことから本発明のデバイスは磁場のヒステリシスを感知できるデバイスであることが確認された。また比較のためカーボンナノチューブを基体上に分散させて、上から白金電極を作製した素子では、磁場に応答する現象はみられなかった。

【0067】実施例3次にTi<sub>p</sub>型カーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図6のプロセスを説明するための簡略断面図と図4の装置概略図を用いて説明する。

【0068】まず基体60であるSiウエハーをフォトリソグラフィーにより図6a)のように梁状に形成し、その上にC<sub>o</sub>電極61をスパッタリング法により100nmの膜厚で成膜した。そして梁の一部に超微粒子分散部分62を作製した。超微粒子分散部分62の作製には微小オリフィスを有する膜を電極61上に設け、C<sub>o</sub>とCuを抵抗加熱法により斜め蒸着し、その後オリフィスを取り除く方法により行った。このときのC<sub>o</sub>とCuの比は約1:4であった。この基体を図4に示した反応装置に設置して10<sup>-7</sup>Torrの真空中で450°Cで20分間アニールすると、分散膜中のC<sub>o</sub>が析出して粒径数～数10nmのC<sub>o</sub>の触媒超微粒子63がかなり高密度に分散された状態が得られた。次にこの触媒超微粒子分散膜を有する基体を同じ反応装置中に設置したまま、まず45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500パスカルにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を700°Cにした。温度が安定した後、エチレンガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を1000パルカルにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0069】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図6c)に示すように超微粒子分散部分62表面の触媒超微粒子63からカーボンナノチューブが成長しており、カーボンナノチューブの直径は数nm～数10nmであった。

【0070】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するため、基板をSTM, AFM評価装置に取り付け、その際電極61も配線した。STM, AFM評価の結果、カーボンナノチューブTi<sub>p</sub>による良好な画像が得られた。またSTMでは着磁した膜のドメイン構造が観測された。これはカーボンナノチューブがGMR効果を有する膜に接続されている効果と考えられる。

【0071】

【発明の効果】以上説明したカーボンナノチューブの製法を用いることにより以下の効果を達成できる。

- 【0072】1) 電極と電気的接合のよいカーボンナノチューブデバイスを提供できる。
- 【0073】2) 磁場により電流量が制御できるカーボンナノチューブデバイスを提供できる。
- 【0074】3) 片側もしくは両端が電極に接合されているカーボンナノチューブを成長できる。
- 【0075】4) 径や方向がある程度均一なカーボンナノチューブが生成されうる。
- 【0076】5) 基板の任意の位置に直接カーボンナノチューブを成長できる。

## 図の説明

---

### 【図面の簡単な説明】

【図1】カーボン細線の構造を示す簡略図で、a) は等方的なカーボンファイバー、b) は周囲にアモルファスカーボンの付いたカーボンナノチューブ、c) はマルチウォール（カーボン）ナノチューブ、d) はシングルウォール（カーボン）ナノチューブである。

【図2】縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に超微粒子分散膜（アニール前）を成膜したところ、b) はその膜をアニールした後の状態、c) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図3】実施例1のカーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上に超微粒子分散膜（アニール前）を成膜したところ、c) はその膜をアニールした後の状態、d) はカーボンナノチューブ成長後のデバイスの状態である。

【図4】カーボンナノチューブの成長装置の概略図である。

【図5】横型カーボンナノチューブデバイスの構成を説明するための簡略図で、a) は上からみた平面図、b) は横断面図である。

【図6】T i p型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを説明するための簡略断面図で、a) は基体上に電極膜を成膜したところ、b) はその上の一端に超微粒子分散部分を設けた状態、c) はその部分の表面にカーボンナノチューブが成長した後のデバイスの状態である。

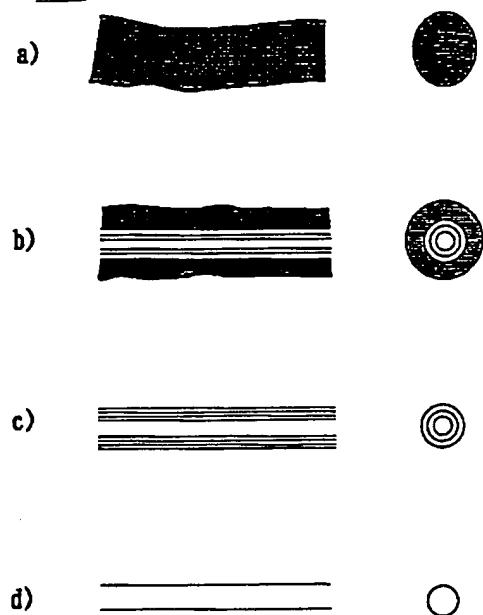
### 【符号の説明】

- 2 0 基体
- 2 1 超微粒子分散膜（アニール前）
- 2 2 超微粒子分散膜（アニール後）
- 2 3 触媒超微粒子
- 2 4 超微粒子支持膜
- 2 5 カーボンナノチューブ
- 3 0 基体
- 3 1 電極膜
- 3 2 超微粒子分散膜
- 3 3 触媒超微粒子
- 3 4 超微粒子支持膜
- 3 5 カーボンナノチューブ

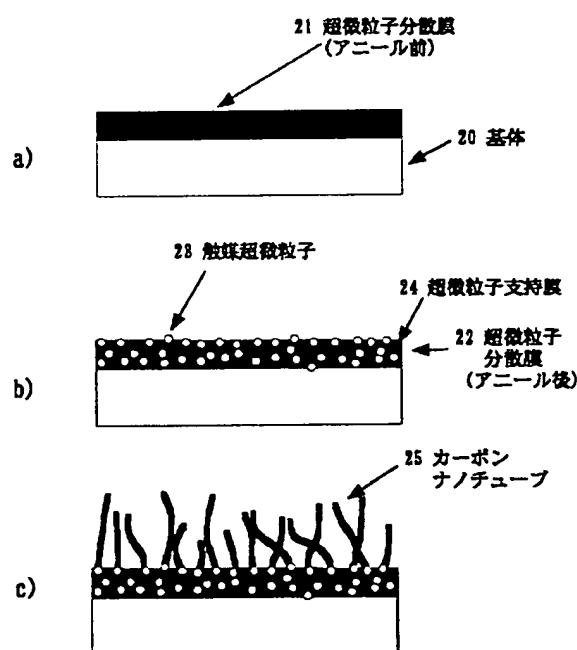
- 4 1 反応容器
- 4 2 基体
- 4 3 赤外線吸収板
- 4 4 原料ガス導入管
- 4 5 成長促進および希釗ガス導入管
- 4 6 排気系ライン
- 4 7 赤外線ランプ
- 4 8 赤外線集光ミラー
- 4 9 赤外線透過窓
- 5 0 基体
- 5 1 電極
- 5 2 電極
- 5 3 超微粒子分散膜
- 5 4 カーボンナノチューブ
- 6 0 基体
- 6 1 電極膜
- 6 2 超微粒子分散部分
- 6 3 触媒超微粒子
- 6 4 カーボンナノチューブ

図面

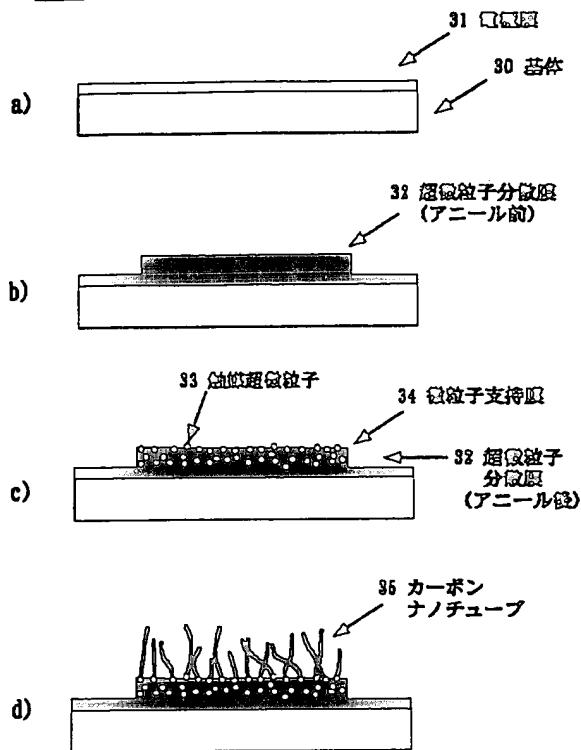
【図1】



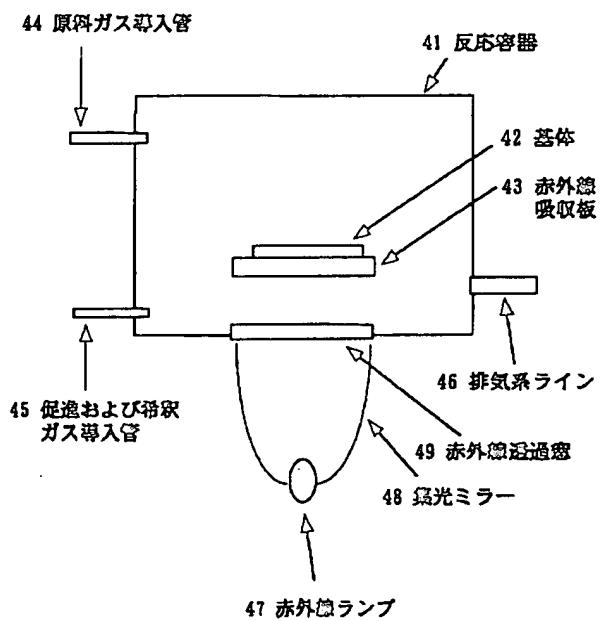
【図2】



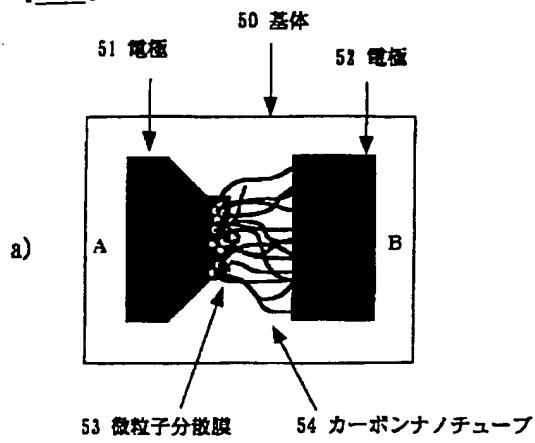
【図3】



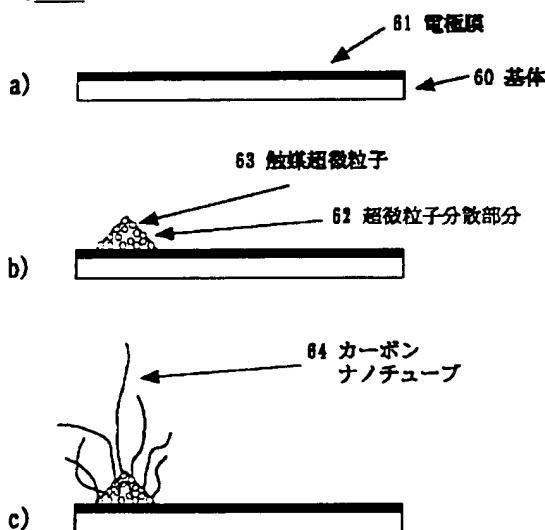
【図4】



【図5】



【図6】



(書誌+要約+請求の範囲)

---

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)
- (12) 【公報種別】 特許公報 (B2)
- (11) 【特許番号】 特許第3008852号 (P 3 0 0 8 8 5 2)
- (24) 【登録日】 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)
- (45) 【発行日】 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)
- (54) 【発明の名称】 電子放出素子およびその製造方法
- (51) 【国際特許分類第7版】

H01J 1/304

C01B 31/02 101

H01J 9/02

【F1】

H01J 1/30 F

C01B 31/02 101 F

H01J 9/02 B

【請求項の数】 3

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願平8-161506
- (22) 【出願日】 平成8年6月21日 (1996. 6. 21)
- (65) 【公開番号】 特開平10-12124
- (43) 【公開日】 平成10年1月16日 (1998. 1. 16)
- 【審査請求日】 平成8年6月21日 (1996. 6. 21)

(73) 【特許権者】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 【発明者】

【氏名】 松館 政茂

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【審査官】 波多江 進

(56) 【参考文献】

【文献】特開 平5-211029 (JP, A)

【文献】特開 平4-36922 (JP, A)

【文献】Walt A. de Heer, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source", SCIENCE, 1995年11月, 第270卷, 第5239号, p. 1179-1180

【文献】Takashi, Kyotani, "Formation of Ultrafine Carbon Tubes by Using an Anodic Aluminum Oxide Film as a Template", CHEMISTRY of MATERIALS, 1995年8月, 第7卷, 第8号, p. 1427-1428

【文献】遠藤守信, "カーボンナノチューブの生成、構造と物性", 表面, 1994年, 第32卷, 第5号, p. 277-283

(58) 【調査した分野】(Int. Cl. 7, DB名)

H01J 1/30, 9/02, 29/04, 31/12

C01B 31/02 101

WPI (DIALOG)

JICSTファイル (JOIS)

---

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブの電子源と引き出し電極とを備え、該引き出し電極によって該電子源から電子を引き出し放出させる機能を有する電子放出素子において、絶縁基板上に金属薄膜を介して細孔を有する陽極酸化膜が設けられ、該細孔中に金属触媒が埋め込まれ、該金属触媒を起点として成長したカーボンナノチューブを有し、該細孔の開口部に電子引き出し電極が設けられた構造を有することを特徴とする電子放出素子。【請求項2】 絶縁基板上に金属膜を介して細孔を有する陽極酸化膜を形成する工程と、前記陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる工程と、該金属触媒の触媒作用により前記陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを成長させる工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。【請求項3】 前記陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる際、電解着色技術を用いることを特徴とする請求項2に記載の電子放出素子の製造方法。

## 詳細な説明

---

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスプレイ、陰極線管、エミッター、ランプ、電子銃等に用いられ、優れた電流強度安定性を示す電子放出素子およびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、ディスプレイ装置の薄型化、およびその画像の高輝度化、高コントラスト化、広視野角化に対する要請がますます強まってきている。これにともない、ディスプレイ装置用の電子源についても、従来の熱電子放出電子源から冷陰極電子源への移行がさかんに検討されている。例えば、特開平7-220619号公報や特開平7-94082号公報等に開示されているように、金属酸化膜に細孔を設け、該細孔内に微小な金属電極を配置した構造の冷陰極電子源が種々開発されている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ディスプレイの薄膜化、高画像化を実現するためには一画素あたりの電流強度が時間的に安定していることが必須となる。ところが、従来の電子源においては個々の電子源の電流値の時間変動率が大きいため、この点を克服することが必要であった。このため、単位面積あたりの電子源の数を増やすことにより個々の電子源の特性のばらつきを抑えるとともに、それぞれの電子源についても先端の曲率半径を小さくする等により電子放出効率を高めることが、重要な技術課題となっている。本発明の目的は上記課題を解決し、電流強度が時間的に安定した電子放出素子を提供するものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、カーボンナノチューブの電子源と引き出し電極とを備え、該引き出し電極によって該電子源から電子を引き出し放出させる機能を有する電子放出素子において、絶縁基板上に金属薄膜を介して細孔を有する陽極酸化膜が設けられ、該細孔中に金属触媒が埋め込まれ、該金属触媒を起点として成長したカーボンナノチューブを有し、該細孔の開口部に電子引き出し電極が設けられた構造を有することを特徴とする電子放出素子が提供される。カーボンナノチューブは、その先端の曲率半径が小さく、また化学的安定性が高いため、電流強度安定性に優れる。本発明の電子放出素子によれば、電子源の数密度を高めるとともにカーボンナノチューブの持つ優れた特徴を十分に活かし、電流強度安定性の改善を図ることができる。【0005】請求項2に記載の発明は、ディスプレイ装置に用いられる請求項1に記載の電子放出素子である。カーボンナノチューブを用いた電子放出素子は電流強度安定性に優れるため、ディスプレイ装置に使用したときにディスプレイの薄膜化、高画像化を図ることができる。

【0006】請求項3に記載の発明は、陽極酸化膜の細孔中に電子源を有することを特徴とする請求項1または2に記載の電子放出素子である。電子源の数密度が高いため、電流強度安定性に優れる。

【0007】請求項4に記載の発明は、絶縁基板上に金属薄膜を介して陽極酸化膜が形成され、該陽極酸化膜中に細孔を有し、該細孔中にカーボンナノチューブが形成され、該細孔の開口部に電子引き出し電極が設けられた構造を有する請求項3に記載の電子放出素子である。また、請求項5に記載の発明は、複数の陽極酸化膜の細孔が規則正しく配列した構造を有する請求項4に記載の電子放出素子である。これらの構造を有する電子放出素子は、電子源の数密度を高めるとともにカーボンナノチューブの持つ優れた特徴を十分に活かし、電流強度安定性の改善を図ることができる。

【0008】また本発明によれば、絶縁基板上に金属膜を介して細孔を有する陽極酸化膜を形成する工程と、前記陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる工程と、該金属触媒の触媒作用により前記陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを成長させる工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法が提供される。このような方法によればカーボンナノチューブを規則正しく配列させ、かつ、その先端の方向を揃えることができる。

【0009】本発明において、1000℃以上1200℃以下の温度でカーボンナノチューブを形成することが好ましい。このような方法によれば、陽極酸化膜細孔中に配置するのに適したサイズのカーボンナノチューブを形成することができる。

#### 【0010】

【発明の実施形態】本発明の電子放出素子は、ディスプレイ装置、陰極線管、エミッター、ランプ、電子銃等に対して適用できるが、以下、ディスプレイ装置を代表例に挙げて説明する。いずれに用いられる場合も電子源の構造は実質的に同一である。

【0011】図1に本発明の電子放出素子の一例について断面図を示す。断面構造は、ガラス基板上にアルミニウム層を介し、アルミナ層を有する構造となっており、アルミナ層にはアルミニウム層まで到達する細孔が設けられている。それぞれの細孔には、金属触媒を起点として成長したカーボンナノチューブが存在する。このカーボンナノチューブにはアルミニウム基板を通して電力が供給され、電子源として機能する。

【0012】本発明に用いられる金属触媒として、例えば、ニッケル、コバルト、鉄等を用いることができる。

【0013】本発明におけるカーボンナノチューブとは、円筒状に巻いたグラファイト層が入れ子状になったもので、太さが数十nm以下のものをいう。チューブ状の形態を有することはTEM観察により確認されている。先端部分の曲率半径は10nm程度である。一般に、冷陰極電子源の先端部は、曲率半径を小さくして強電解をその部分に集中させ、電子放出効率を高める必要がある。このため、従来技術においては先端を尖らせる工程が不可欠となり、高度な技術とノウハウが必要とされていた。これに対し、カーボンナノチ

ューブは前述のようにもともと先端の曲率半径が小さいため、このような工程を特に設ける必要がなく、簡便な工程で電子放出効率の高く電流強度安定性の優れた電子源を作製することができる。また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化による電子源のダメージを抑制できるため、この点からも電流強度安定性の改良に寄与する。さらに、カーボンナノチューブはサイズが極微小なため、電子源間隔を狭くした構造とするのに好適である。後述するように、陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを形成させる等の簡便な手法により電子源の数密度を高めることができる。これにより、個々の電子源の特性のばらつきを抑え、一画素あたりの電流強度の安定性を改善することができる。

【0014】カーボンナノチューブにはこのような利点があるものの、その形成方法に関し、以下のような問題点があった。すなわち、従来法により形成した場合、それぞれの先端の方向が不揃いになりやすく、また、束ねて方向をある程度揃えることができても、適度な間隔において規則正しく配置することが難しく、このために個々のカーボンナノチューブに十分な電圧を印加できるような構造にすることが困難であった。

【0015】これに対し、本発明では、アルミニウム等の金属を陽極酸化処理することにより規則正しく配列した細孔を形成し、該細孔中に金属触媒を埋め込み、ここを起点としてカーボンナノチューブを成長させるという手法をとることにより、上記問題点を解決した。

【0016】本発明の電子放出素子は、例えば以下のような方法で製造される。まずアルミニウムの陽極酸化処理を行う。これにより約40nmのアルミナの規則正しい蜂の巣構造が形成され、それぞれの六角セルの中央には15nm程度の直径の細孔が設けられる(図2)。細孔の大きさや間隔は、電解液の種類、印加電圧、温度等の処理条件により変動させることもできる。このアルミナ層に対して異方性エッチングを行い、細孔の底を導電性のアルミニウム基板に到達させる。次に、アルミサッシに使われる電解着色技術を用いて金属触媒を析出させる。電解着色を行う際の金属塩溶液としては、硫酸塩、ホウ酸塩等の溶液が使用できる。溶液中には電解に直接関与しない支持電解質、錯化剤などを添加しても良い。このようにして埋め込まれた触媒の作用により、炭化水素ガスを炭化させ、一定の方向と間隔をもったカーボンナノチューブをアルミニウム基板上に成長させる。つづいて各画素に対応した素子分離のための間隙を作り、グリッドを斜め蒸着法で作り各素子毎の配線を設けることにより、極微小な電子源を有する電子放出素子を作製することができる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

(実施例1) 本発明の電子放出素子を以下のようにして作製した。まず、平坦なガラス基板上にアルミニウム膜を形成した。形成の方法は、蒸着、貼り合わせのいずれの方法によっても良い。次に表面を洗浄した。洗浄は、脱脂、水洗、アルカリエッチング、酸による中和、水洗の手順により行った。酸で中和する理由は、水洗だけではアルカリ液が残存し

やすく、スマット（黒い粉状のもの）ができてしまうためである。

【0018】次に、アルミニウム膜の陽極酸化処理（硫酸アルマイト）を行った。前記のようにして洗浄した基板を、10%濃度の硫酸中に浸しこれを陽極とした。対極にもアルミニウム材を用い、直流15Vにて通電した。電流密度150A/m<sup>2</sup>で20分間通電したところ、約9μmの厚さの皮膜が得られた。

【0019】処理後、RIE（反応性イオンエッティング）の異方性エッティングにより、陽極酸化処理時に形成された細孔の底部をアルミニウム基板まで到達させた。

【0020】次に、前記細孔内に金属触媒を析出させるため電解着色を行った。電解液として硫酸ニッケル液（pH=5）を用いた。前述のように陽極酸化処理した基板を電解液に浸漬し、カーボンを対極として電圧10V、50Hzの交流で1分間通電し、陽極酸化皮膜細孔中にニッケルの金属を析出させた。析出量は通電時間、電圧、溶液濃度等により制御できる。

【0021】以上のようにしてニッケル金属触媒を細孔中に埋め込んだ後、カーボンナノチューブを図3に示すような装置を用いCVD法により成長させた。アルミナ基板を図3中の管状炉の中央部に置き、メタンガスを0.05l/min、水素を0.2l/minで供給しながら炉内の真空度を100Torrに保ち、1150°Cで5分間加熱処理した。水素を用いた理由は、カーボンナノチューブ以外の相であるアモルファスカーボンの生成を抑えるためである。なお、反応時間を制御するため不活性ガスを加えることもできる。カーボンナノチューブは約1000°C以上で形成されるが、アルミナの細孔の直径に適した10nm程度の直径を持つものは1150°Cで多く形成された。なお、1200°Cをこえる温度で加熱した場合には直径がミクロンオーダーとなってしまい、好ましくない。

【0022】つづいて、ディスプレイ用の冷陰極電子源とするため、引出し電極であるグリッドの取り付けを行い、各画素を分別するために素子分離を行った。素子分離は、マスクをして異方性エッティングによりアルミニウム層を支持基板であるガラスまでエッティングすることによって行い、一つの画素に対応する電子源の素子寸法が1μm×1μmとなるようにした。その面積中には、約2500個ものカーボンナノチューブが入っていることになる。

【0023】以上のようにして本発明の電子放出素子を作製した。この電子放出素子を評価したところ、従来のシリコンやモリブデンを用いリソグラフィー技術で微細加工したものと比較して電流強度の時間的安定度が約50倍に改善されていることが確認された。

【0024】（実施例2）実施例1では図1のように細孔内にカーボンナノチューブが収まる構造としたが、カーボンナノチューブをさらに成長させ、細孔から先端が突き出る形としても良い。

【0025】実施例1に示した電子放出素子の製造方法において、カーボンナノチューブをCVD法により作製する際、成長時間を15分としたところ、先端が細孔から突き出る形状となった。なお、15分をこえてさらに長時間成長させた場合にはナノチューブが屈

曲する現象が起った。成長時間の設定には十分注意する必要がある。

【0026】引き出し電極となるグリッドは、ブラウン管のマスクに使用されているタイプの金属メッシュを用いることにより容易に設けることができた。また、カーボンナノチューブとグリッドの間には絶縁性スペーサーを設けた。その他については実施例1と同様にして電子放出素子を作製した。

#### 【0027】

【発明の効果】シリコンやモリブデン等を用いた従来の冷陰極電子源では、微小加工技術の制約上、電子源の間隔を $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度とするのが限界であった。これに対し本発明では、陽極酸化膜が有する細孔の中に電子源となるカーボンナノチューブを形成するという手法により、電子源の間隔を $40\text{ nm}$ 程度にすることができる。これにより、電子源の数密度が従来の数千倍となり、電流強度の時間的安定度が約50倍となる。

【0028】また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化による電子源のダメージを抑制できることから、電子放出素子の真空度に対する制約を緩和できるというメリットもある。

【0029】さらに、本発明によれば精密なリソグラフィー技術が不要なため、プロセスの簡便化を図ることができる。

#### 図の説明

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子源アレイの断面図である。

【図2】陽極酸化皮膜の立体構造を示した図である。

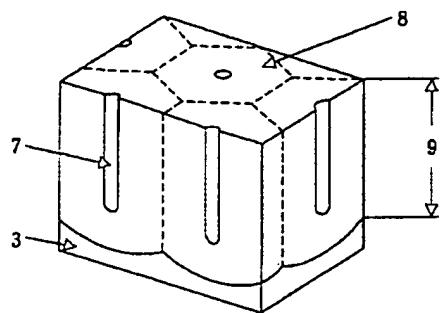
【図3】CVD法によりカーボンナノチューブを成長させるために用いる装置を示した図である。

##### 【符号の説明】

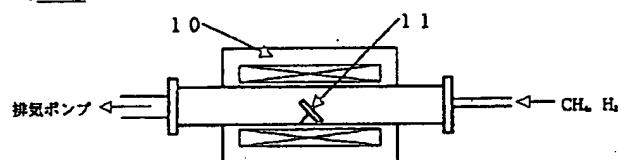
- 1 グリッド
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 アルミニウム
- 4 荧光板
- 5 金属触媒
- 6 素子分離のための間隙
- 7 細孔
- 8 六角セル
- 9 アルミナ
- 10 電気管状炉
- 11 金属触媒入りアルミナ基板

図面

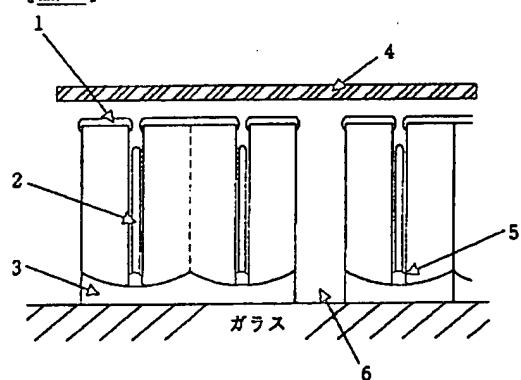
【図2】



【図3】



【図1】



(書誌+要約+請求の範囲)

---

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)  
(12) 【公報種別】 特許公報 (B1)  
(11) 【特許番号】 特許第3007983号 (P 3007983)  
(24) 【登録日】 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)  
(45) 【発行日】 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)  
(54) 【発明の名称】 超微細カーボンチューブの製造方法  
(51) 【国際特許分類第7版】

C01B 31/02 101

B01J 23/28

【F I】

C01B 31/02 101 F

B01J 23/28 M

【請求項の数】 3

【全頁数】 4

(21) 【出願番号】 特願平10-267317  
(22) 【出願日】 平成10年9月5日 (1998. 9. 5)  
【審査請求日】 平成10年9月5日 (1998. 9. 5)  
(73) 【特許権者】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 【上記1名の復代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明 (外1名)

(73) 【特許権者】

【識別番号】 597045538

【氏名又は名称】 大嶋 哲

【住所又は居所】 千葉県我孫子市並木5-2-17

(73) 【特許権者】

【識別番号】 597045549

【氏名又は名称】湯村 守雄

【住所又は居所】茨城県つくば市竹園 3-411-4

(73)【特許権者】

【識別番号】 598129118

【氏名又は名称】内田 邦夫

【住所又は居所】茨城県つくば市吾妻 2-805-1207

(73)【特許権者】

【識別番号】 597045561

【氏名又は名称】伊ヶ崎 文和

【住所又は居所】茨城県つくば市松代 5-629-2

(73)【特許権者】

【識別番号】 597045550

【氏名又は名称】栗木 安則

【住所又は居所】茨城県つくば市並木 2-142-102

(74)【上記5名の代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】池浦 敏明

(72)【発明者】

【氏名】大嶋 哲

【住所又は居所】千葉県我孫子市並木 5-2-17

(72)【発明者】

【氏名】湯村 守雄

【住所又は居所】茨城県つくば市竹園 3-411-4

(72)【発明者】

【氏名】内田 邦夫

【住所又は居所】茨城県つくば市吾妻 2-805-1207

(72)【発明者】

【氏名】伊ヶ崎 文和

【住所又は居所】茨城県つくば市松代 5-629-2

(72)【発明者】

【氏名】栗木 安則

【住所又は居所】茨城県つくば市並木 2-142-102

【審査官】 安齋 美佐子

(56) 【参考文献】

【文献】特開 平11-43316 (JP, A)

【文献】特開 平10-203810 (JP, A)

【文献】特開 平6-345413 (JP, A)

【文献】Chemical Physics Letters 260 [3, 4] (1996) p  
471-475

(58) 【調査した分野】 (Int. Cl. 7, DB名)

C01B 31/02 101

B01J 23/28

CA (STN)

---

【要約】

【課題】 気相成長法による超微細カーボンチューブの製造方法において、新規触媒を開発し、超微細カーボンチューブの高収率化を図ること。

【解決手段】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を高温で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

---

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を800～1200℃で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項2】 モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を800～1200℃で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法。

【請求項3】 モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を800～1200℃に保持された反応器内に噴出させ、該炭化水素を分解させることを特徴と

する超微細カーボンチューブの製造方法。

## 詳細な説明

---

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブ等と呼ばれている超微細カーボンチューブの製造方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】超微細カーボンチューブは黒鉛等のアーク放電により生成する陰極堆積物中に存在することが知られており、回転陰極法などアーク放電による製造方法が開発されている。また、鉄、コバルト及びニッケルを触媒とする気相成長法によるカーボンナノチューブの製造方法も開発されている。しかしながら、アーク法は温度のコントロールが困難であるため不純物のグラファイト等からなる超微粒子を多量に含む。しかも、その製造能力は陰極のグラファイトの単位断面積当たりの消費電力と相関されるため、大型化が困難であり、単位時間当たりの生産量は少ない。一方、気相成長法での生産量は、反応容器の大きさと触媒量及び原料の供給量で決まるため、超微細カーボンチューブの大量製造方法として優れている。気相成長法による製造方法の重要な因子は触媒であり、より有効な触媒の開発を目指して多くの研究が行われている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来の気相成長法による超微細カーボンチューブの製造方法において、(1)新規触媒を開発し、超微細カーボンチューブの高収率化を図ること、(2)連続操業の実施を可能にし、大量生産を可能にする方法を開発すること、をその課題とする。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒上で炭化水素を800～1200℃で分解して、該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。また、本発明によれば、モリブデン金属からなるか又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含む反応器内において、炭化水素を800～1200℃で分解して該触媒上に超微細カーボンチューブを堆積させる炭化水素分解工程と、該反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、モリブデン金属又はモリブデン金属含有物からなる触媒を含有する炭化水素油を800～1200℃に保持された反応器内に噴出させ、該炭

化水素を分解させることを特徴とする超微細カーボンチューブの製造方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる触媒は、金属モリブデンからなるか又は金属モリブデン含有物からなるものである。従来、炭化水素の分解により超微細カーボンチューブ（以下、単にチューブとも言う）を製造する際の触媒としては、金属ニッケルや金属コバルトが知られているが、これらの触媒は触媒活性の点や得られるチューブの品質の点等において未だ不満足のものであった。本発明者らの研究によれば、意外なことには、金属モリブデンを触媒として用いるときには、それらの問題点は一挙に解決し得ることが知見された。

【0006】モリブデン(Mo)含有物には、Mo含有無機物とMo含有有機物が包含される。Mo含有無機物には、Moを無機物に担持させたものや無機Mo化合物等が包含されるが、Moを無機物に担持させたものの使用が好ましい。Moを担持させる場合の担体となる無機物は、耐熱性を有する多孔質物質であればよく、触媒担体として汎用されている各種の無機物を使用することができる。このような担体無機物としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ／アルミナ等の各種の金属酸化物の他、ゼオライト、セピオライト、各種粘土鉱物等が挙げられる。

【0007】無機物に金属モリブデンを担持させる方法としては、通常の含浸法を採用することができる。この方法によると、先ず、モリブデン化合物を溶媒（水、有機溶剤等）に溶解し、モリブデン含有溶液を作る。この場合、モリブデン化合物は水や有機溶剤に可溶性のものであればよく、例えば、塩化モリブデン、硝酸モリブデン、酢酸モリブデン等が用いられる。溶液中のモリブデン濃度は、特に制約されないが、その上限値はモリブデン化合物の飽和溶解度である。次に、このモリブデン含有溶液中に担体無機物を浸漬した後、乾燥し、焼成する。この場合、その焼成は、水素雰囲気下で行う。これによって、担体無機物に金属モリブデンが担持された触媒が得られる。この触媒において、その金属モリブデンの含有量は、全触媒中、1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、その上限値は、特に制約されないが、通常、30重量%程度である。

【0008】本発明の触媒は、モリブデン以外にも他の金属、例えば、ニッケルやコバルトを含有することができる。本発明の触媒は、脱硫触媒として販売されている各種のモリブデン含有触媒を、水素処理し、担体上の触媒金属酸化物を金属状態に還元することによっても得ることができる。

【0009】本発明で用いる金属モリブデンからなるか又は金属モリブデン含有無機物からなる触媒の形状は、特に制約されず、各種の形状であることができる。このような触媒形状としては、粉体状、ペレット状、球状、板体状等の形状を挙げることができる。

【0010】本発明で用いるMo含有有機物には、Moを含むキレートや有機酸塩等が包含さ

れる。Moを含むキレートとしては、Moアセチルアセトナート等が挙げられ、Mo有機酸としては、カルボン酸のMo塩等が挙げられる。

【0011】本発明により超微細カーボンチューブを製造するには、前記触媒上で炭化水素を高温で熱分解する。この場合の原料炭化水素としては、常温で、固体、液体又は气体状の各種の炭化水素が用いられ、その分解温度で气体状のものであればよい。このようなものとしては、アセチレン、メタン、エタン、ベンゼン、ナフタレンの他、それらの混合物（ナフサ、軽油等）が挙げられる。分解温度は800～1200℃である。前記した炭化水素の熱分解により、触媒上には所望の超微細カーボンチューブ（カーボンナノチューブ）が堆積する。

【0012】本発明の方法は、超微細カーボンチューブを生産性良く製造するために、触媒を含む反応器内において、炭化水素を高温で分解して触媒上に超微細カーボンチューブを堆積する炭化水素分解工程と、反応器から超微細カーボンチューブが堆積した触媒を排出する触媒排出工程からなる一連の工程で実施するのが好ましい。本発明をこのような工程で実施するときには、超微細カーボンチューブの連続的生産が可能となる。このような方法の実施に適した触媒床としては、移動床や流動床、固定床等が挙げられる。移動床の場合には、触媒は、反応を継続させながら反応器から抜出すことができる。流動床や固定床の場合には、反応をいったん停止した後、反応器から抜出すことができる。これらの触媒床に用いられる触媒の寸法は、その最も大きい長さ（長軸の長さ）で、1～20mmである。

【0013】本発明を実施する場合の他の好ましい態様は、触媒を含む炭化水素油を、高温に加熱した反応器内に噴出して、その炭化水素を触媒上で分解する方法である。この方法によれば、チューブの堆積した触媒が反応器の底部や壁部に付着する。反応終了後、この触媒を反応器内から掻き出すことにより回収することができる。この方法において用いる触媒は、炭化水素油に溶解又は分散し得るものであればどのようなものでもよい。このようなものとしては、平均粒径が5～50nmの金属Mo粒子や、平均粒径が5～100μmのMo含有無機物、油溶性Moキレート化合物等が挙げられる。

【0014】触媒からそれに堆積した超微細カーボンチューブの分離は、化学的方法、物理的方法あるいはそれらの結合法により行うことができる。このような方法としては、金属モリブデンは硝酸等の酸に溶解するのに対し、超微細カーボンチューブは酸に非溶解性であることを利用して、触媒として金属モリブデンを用い、超微細カーボンチューブの堆積した触媒を酸と接触させてその金属モリブデンのみを溶出する方法を示すことができる。また、他の方法として、触媒に振動等の外力を加えて触媒上に堆積する超微細カーボンチューブを剥離させる方法や、この方法において、触媒からの超微細カーボンチューブの剥離を容易するために、あらかじめ、触媒に加熱と冷却のヒートサイクルを付加したり、触媒を硝酸等の酸と接触させた後、外力を付加する方法等を挙げることができる。

### 【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0016】実施例1反応容器としては、石英管（内径24mm、長さ100mm）を用い、その両端には水冷ジャケットを接続し、また、その前端にはガス導入管及びその後端にはガス排出管を接続した。この反応容器内に、触媒としてアルミナに担持したモリブデン触媒100mgをアルミナ製の皿に乗せてセットした。この触媒のMo含有量はMoO<sub>3</sub>で15.2重量%である。また、その触媒粒径は約1.6mmである。次に、この反応管を電気炉で400℃に加熱するとともに、この反応管にMoO<sub>3</sub>を還元するための水素濃度10%の水素／窒素の混合ガスを流量調整器で10cc／分の流速にセットして約3時間流した後、アセチレン濃度10%のアセチレン／窒素の混合ガスを三方弁で流路を切り替えて10cc／分の流速で流通させた。アセチレン／窒素の混合ガスの流通開始後に反応管の温度を10℃／分の速度で100℃まで上昇させた。この間の排出ガスの質量分析を連続的に行い、反応の進行状況をモニタリングした。10%の水素ガスを流して触媒を還元後、アセチレン濃度10%のアセチレン／窒素の混合ガスに切り替えると、水素濃度は低下し（ほぼ0と見なせる）、アセチレン濃度が急激に増加していく。400℃でもわずかに水素濃度は増加しているのでアセチレンは分解していると推定される。10℃／分の速度で1000℃まで昇温を開始すると、温度上昇に伴って急激に水素濃度が増加し、後半ではこれに伴ってアセチレンの濃度の低下も見られた。100℃に到達した時点ではアセチレンの分解は極めて著しく、目視でもススの激しい発生が見られたので、反応を中止し、反応管を冷却して触媒を取り出した。触媒上の堆積物を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、高品質のカーボンナノチューブが確認された。

【0017】実施例2実施例1に示した反応容器を縦にして、その反応容器内に、モリブデン含有有機物であるモリブデンアセチルアセトネート1gをベンゼン1Lに溶かした溶液を予め1000℃に設定されたその反応器に1cc／分の送入速度で供給した。約10分後に排気管からススが流出し始めたので反応を中止し、反応管を冷却した。反応器を開放してみると反応器壁に多量のスス状の生成物が蓄積していた。回収した生成物を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、高品質のカーボンナノチューブが確認された。

### 【0018】

【発明の効果】本発明によれば、高品質の超微細カーボンチューブを収率よく製造することができ、その産業的意義は多大である。